ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS.

Année 1895-1896. N° 4.

SUR UNE MÉTHODE
DE
SÉPARATION DES MÉTHYLAMINES
PAR L'ALDÉHYDE FORMIQUE.

THÈSE

Pour l'obtention du Diplôme de Pharmacien de 1re classe,

Présentée et soutenue le 21 mai 1896,

PAR

M. DELÉPINE (Stéphane-Marcel),
Né à Saint-Martin-le-Gaillard (Seine-Inférieure), le 19 septembre 1871,
Lauréat de l'École supérieure de Pharmacie de Paris (1892 et 1894).

JURY : MM. PRUNIER, *Président*,
BOURQUELOT, *Professeur*,
LEIDIÉ, *Agrégé*.

PARIS,
GAUTHIER-VILLARS ET FILS, IMPRIMEURS-LIBRAIRES
DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1896

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS.

Année 1895-1896. N° 4.

SUR UNE MÉTHODE

DE

SÉPARATION DES MÉTHYLAMINES

PAR L'ALDÉHYDE FORMIQUE.

THÈSE

Pour l'obtention du Diplôme de Pharmacien de 1re classe,

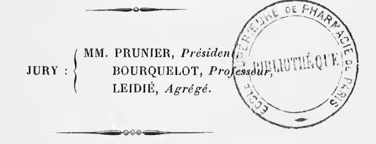
Présentée et soutenue le 21 mai 1896,

PAR

M. DELÉPINE (Stéphane-Marcel),

Né à Saint-Martin-le-Gaillard (Seine-Inférieure), le 19 septembre 1871.

Lauréat de l'École supérieure de Pharmacie de Paris (1892 et 1894).



JURY : MM. PRUNIER, *Président*,
BOURQUELOT, *Professeur*,
LEIDIÉ, *Agrégé*.

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS ET FILS, IMPRIMEURS-LIBRAIRES

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,

Quai des Grands-Augustins, 55.

1896

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE
DE PARIS.

ADMINISTRATION.

MM. G. Planchon, Directeur, ✻, ✿ I.
A. Milne-Edwards, Assesseur, Membre de l'Institut, O ✻, ✿ I.
E. Madoulé, Secrétaire, ✿ I.

PROFESSEURS.

MM. Planchon, ✻, ✿ I	Matière médicale.
A. Milne-Edwards, Membre de l'Institut, O ✻, ✿ I	Zoologie.
Riche, O ✻, ✿ I	Chimie minérale.
Jungfleisch, ✻, ✿ I	Chimie organique.
Le Roux, ✻, ✿ I	Physique.
Bourgoin, O ✻, ✿ I	Pharmacie galénique.
Bourquelot, ✿ I, *chargé de cours*	Pharmacie galénique.
Bouchardat, ✿ I	Hydrologie et Minéralogie.
Marchand, ✿ I	Cryptogamie.
Prunier, ✿ I	Pharmacie chimique.
Moissan, Membre de l'Institut, O. ✻, ✿ I	Toxicologie.
Guignard, Membre de l'Institut ✻, ✿ I	Botanique générale.
Villiers-Moriamé, ✿ I	Chimie analytique.

Directeur et Professeur honoraires : M. Chatin, Membre de l'Institut, O ✻, ✿ I.
Professeur honoraire : M. Berthelot, Membre de l'Institut, G. O ✻, ✿ I.

AGRÉGÉS EN EXERCICE.

MM. Leidié, ✿ I.
Gautier, ✿ A.
Bourquelot, ✿ I.

MM. Ouvrard, ✿ A.
Berthelot.
Radais, ✿ A.

CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES.

MM. Grimbert	Chimie générale.
Lextreit, ✿ A	Chimie analytique.
Perrot, ✿ A	Micrographie.
Quesneville, ✿ A	Physique.

Chef du Laboratoire des examens pratiques : M. Chastaing, ✿ I.
Bibliothécaire : M. Dorveaux, ✿ A.

A

MONSIEUR L. PRUNIER,

PROFESSEUR A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE,
MEMBRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE, PHARMACIEN DES HOPITAUX DE PARIS.

Hommage reconnaissant.

A MES PARENTS.

A MES AMIS.

SUR UNE MÉTHODE

DE

SÉPARATION DES MÉTHYLAMINES

PAR

L'ALDÉHYDE FORMIQUE.



INTRODUCTION.

DE LA SÉPARATION DES AMINES GRASSES.

Quand on prépare les amines grasses par l'action des éthers d'acides minéraux (iodures, bromures, chlorures, nitrates, etc.) sur l'ammoniaque, on n'obtient jamais qu'un mélange des sels des amines correspondant à ces éthers. La réaction ne se limite pas à l'équation fondamentale

$$RX + AzH^3 = AzH^2R, HX,$$

où une seule molécule de l'éther RX (R est le radical alcoolique, X le radical acide I, Br, Cl, AzO^3, etc.) réagit sur une seule molécule d'ammoniaque; en même temps, plusieurs molécules peuvent réagir et donner naissance à des amines plus substituées :

$$n\,RX + n\,AzH^3 = AzH^{4-n}R^nX + (n-1)AzH^4.X,$$

Pour $n = 1$, on a le sel de monoamine $AzH^2R.HX$,
» $n = 2$, on a celui d'amine secondaire $AzHR^2.HX$,
» $n = 3$, on a celui d'amine tertiaire $AzR^3.HX$,
» $n = 4$, celui d'ammonium quaternaire AzR^4X.

Suivant la nature des radicaux alcooliques ou acides et

les conditions expérimentales, c'est l'une ou l'autre de ces réactions qui l'emporte. Dans tous les cas, il se fait toujours du sel ammoniacal, et d'autant plus, que les amines formées sont d'une substitution plus avancée, puisque sa quantité est $(n-1)\,AzH^4X$.

Nombre de chimistes se sont occupés de la séparation des amines ainsi formées simultanément, cherchant à la rendre exacte, expéditive ou même économique. Je me suis proposé le même but, relativement aux méthylamines; j'indiquerai donc succinctement les méthodes jusqu'ici employées, ainsi que les principes sur lesquels elles sont fondées; ensuite, j'exposerai celle que je propose et les résultats obtenus feront le principal objet de ce Mémoire.

Tout d'abord, il faut observer que les méthodes de séparations indirectes ne sont nécessaires que pour les deux premières séries d'amines, principalement : les méthylamines et les éthylamines. Dans les termes à radicaux plus élevés, les différences de point d'ébullition, causées par une substitution d'un radical à un hydrogène de l'ammoniaque, augmentent rapidement et suffisamment pour permettre la distillation fractionnée des amines. Le Tableau suivant, dressé jusqu'à la série butylique, montre cette marche ascendante des points d'ébullition :

	Mono.	Di.	Tri.
Méthylamine	— 3°	+8°,5	+9° (1)
Éthylamine	+18,7	57	89
Propylamine (norm.)	50	»	144–146°
Isopropylamine	32	84	»
Butylamine (norm.)	75,5	158–160°	211–215°
Isobutylamine	62–65°	120–122°	184–185°

(1) A.-W. Hofmann a donné comme nouveaux points d'ébullition de ces trois amines :

— 6° à — 5°,5; + 7°,2 à 7°,3 et + 3°,2 à 3°,8

(*D. ch. G.*, t. XXII, p. 699; *B. Soc. ch.*, t. II, p. 504).

On voit que les termes méthylés et éthylés ont leurs points d'ébullition resserrés dans un intervalle de température restreint; il n'en est plus de même dès la série propylique, où déjà chaque substitution élève le point d'ébullition de près de 50°, ce qui permet le fractionnement simple.

C'est donc aux deux premières séries que s'appliquent surtout les méthodes qui vont être exposées et, en particulier, à la série méthylique, car c'est seulement sur cette dernière que j'ai expérimenté.

Avant d'aller plus loin, il m'est agréable de rappeler que c'est dans le laboratoire de Pharmacie chimique de l'École de Pharmacie, et sous la direction de M. Prunier, que ce travail a été fait. Qu'il me soit ici permis de remercier M. le Professeur Prunier de tous les bons conseils et de toute la bienveillance qu'il m'a prodigués, conseils et bienveillance qui m'ont rendu agréables et faciles mes premières études de la Chimie, et m'ont fait aimer cette Science.

MÉTHODES DE SÉPARATION DES MÉTHYLAMINES.

Ces méthodes, dont quelques-unes sont générales, sont destinées à l'obtention, à l'état de pureté, de chacune des amines qui prennent naissance dans les réactions simultanées citées plus haut. Leur principe, comme dans toutes les séparations chimiques indirectes, consiste à engager une ou plusieurs des amines dans des combinaisons de propriétés physiques et chimiques, suffisamment dissemblables, pour se prêter à une séparation qui ne pourrait être faite sur les amines elles-mêmes. Elles ne s'appliquent qu'aux trois amines mono, di et triméthylamine, préalablement débarrassées de l'ammoniaque et du sel d'ammonium quaternaire.

Séparation du sel d'ammonium quaternaire. — Il

suffit de distiller le mélange des sels en présence d'un excès d'alcali; tandis que l'ammoniaque et les amines sont déplacées, le sel d'ammonium quaternaire reste inattaqué et, de plus, est fort peu soluble dans les lessives alcalines. En redissolvant dans l'eau la portion insoluble et la faisant recristalliser, on pourra avoir le sel quaternaire pur.

Séparation de l'ammoniaque. — Les bases volatilisées sont reçues dans l'acide chlorhydrique, et la solution évaporée à sec; le sel pulvérisé est traité par l'alcool absolu bouillant; dans ces conditions, il ne se dissout que fort peu de chlorhydrate d'ammoniaque; toutefois, il s'en dissout d'après MM. Brochet et Cambier (1). On peut aussi concentrer la solution aqueuse jusqu'à formation de croûte cristalline, puis laisser refroidir; presque tout le sel ammoniac cristallise. L'eau-mère, concentrée à nouveau, jusqu'à ce que la température atteigne 145°, et mise à refroidir, abandonne encore un peu de sel ammoniac qu'on sépare par essorage (2).

On enlève donc ainsi à peu près toute l'ammoniaque que contenait le mélange. Pour avoir les amines brutes, il suffira de les déplacer par un alcali.

Séparation par la méthode d'Hofmann. — L'illustre savant employait l'oxalate d'éthyle qu'il faisait réagir sur le mélange des trois bases méthylées, libres et sèches (3). La méthylamine se solidifie aussitôt en masse cristalline de diméthyloxamide :

$$\begin{matrix} CO{-}OC^2H^5 \\ | \\ CO{-}OC^2H^5 \end{matrix} + 2\,AzH^2.CH^3 = \begin{matrix} CO{-}AzH.CH^3 \\ | \\ CO{-}AzH.CH^3 \end{matrix} + 2\,C^2H^5.OH;$$

la diméthylamine se transforme en un corps à la fois

(1) *B. Soc. ch.*, t. XIII, p. 533; 1895.
(2) C. VINCENT, *B. Soc. ch.*, t. XXVII, p. 148; 1877.
(3) *Rép. Ch. pure*, t. V, p. 44.

amide et éther, le diméthyloxamate d'éthyle, liquide bouillant entre 240° et 250°,

$$\begin{matrix} CO-OC^2H^5 \\ | \\ CO-OC^2H^5 \end{matrix} + AzH(CH^3)^2 = \begin{matrix} CO-Az(CH^3)^2 \\ | \\ CO-OC^2H^5 \end{matrix} + C^2H^5.OH,$$

tandis que la triméthylamine reste intacte et peut être séparée, par distillation du mélange, au bain-marie.

Chacune des deux combinaisons, chauffée avec un alcali, donne un oxalate, et l'amine qu'elle contient est régénérée. Grâce à la différence d'état des deux combinaisons, on peut les séparer par simple expression. Pour purifier la masse solide de diméthyloxamide, on la lave à l'eau dans laquelle est assez soluble le diméthyloxamate d'éthyle imprégnant.

Toutefois, O. Wallach ([1]) a montré, du moins, pour les bases éthylées, que la séparation n'est pas aussi rigoureuse qu'on le croyait; il peut se former la combinaison

$$\begin{matrix} CO-OC^2H^5 \\ | \\ CO-AzHC^2H^5 \end{matrix}$$

qui, comme la combinaison correspondante de l'amine secondaire, est liquide, soluble et distille vers la même température, de sorte que la séparation des deux amides-éthers liquides est impossible par distillation fractionnée. On peut, d'après O. Wallach, enlever l'éther correspondant à la monoamine par lavage à l'eau qui le dissout en toutes proportions.

MM. Duvillier et Buisine ([2]) ont, de leur côté, perfectionné cette méthode pour l'appliquer à la séparation des amines contenues dans le chlorhydrate de triméthylamine commercial.

([1]) *B. Soc. ch.*, t. XXV, p. 79; 1876; *D. ch. G.*, t. VIII, p. 760.
([2]) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 5e série, t. XXIII, p. 289 et suiv.

Ces auteurs enlèvent d'abord les amines primaires par l'action de l'éther oxalique sur la solution aqueuse des amines : les dialcoyloxamides $(CO\text{-}AzHR)^2$ peu solubles cristallisent, et leurs degrés de solubilité permettent de mettre en évidence la méthylamine, la propyl et l'isobutylamine. Les combinaisons d'amines secondaires restent dissoutes, avec l'amine tertiaire et un peu des oxamides $(CO\text{-}AzHR)^2$ non complètement insolubles.

On régénère les amines de cette dissolution, on les reçoit dans l'alcool absolu après les avoir déshydratées. L'action de l'éther oxalique sur la solution alcoolique permet de retirer la triméthylamine qui ne contracte pas de combinaison avec lui. La diméthylamine se sépare ensuite à l'état de diméthyloxamate de chaux

$$\begin{pmatrix} CO^2 \\ | \\ CO.Az(CH^3)^2 \end{pmatrix}^2 Ca + H^2O.$$

Ce sel, très soluble, permet de la séparer nettement de la monométhylamine et de la monoéthylamine qui se trouvaient dans le mélange et donnent des sels oxamocalciques beaucoup moins solubles.

MM. Duvillier et Buisine montrèrent ainsi que le produit commercial contient, outre les trois amines méthyliques, de la propylamine, de l'isobutylamine et un peu d'éthylamine, contrairement à une affirmation antérieure (¹) de M. Vincent qui n'avait trouvé que de la triméthylamine.

Méthode de M. Heintz. — Ce chimiste (²) recommande l'emploi de l'acide nitreux. En opérant sur les éthylamines pour vérifier une assertion du Dr Schultze,

---

(¹) Pour les controverses entre MM. Duvillier et Buisine, d'une part, et M. Vincent, de l'autre, voir *Comptes rendus*, t. LXXXIX, p. 48, 238, 709, 788.

(²) *Ann. Chem. und Pharm.*, t. CXXXVIII, p. 319; 1866.

élève de Geuther, relative à la formation de nitrosodiéthylamine par action de l'acide nitreux sur la triéthylamine, il fut amené à cette conclusion, que le nitroso-dérivé obtenu n'était dû qu'à la présence de la diéthylamine dans la triéthylamine employée, celle-ci n'étant pas attaquée par le réactif.

Comme, d'autre part, les amines primaires sont ramenées à l'état d'alcool par l'acide nitreux, on voit que la séparation devient possible. Heintz indique la marche suivante : à une dissolution concentrée des chlorhydrates d'amines, on ajoute une solution également concentrée de nitrite de sodium et l'on chauffe. Le chlorhydrate de triéthylamine ne réagit pas ; le chlorhydrate de diéthylamine donne de la nitrosodiéthylamine, entraînable par la vapeur d'eau :

$$(C^2H^5)^2AzH.HCl + NaAzO^2 = (C^2H^5)^2Az.AzO + NaCl + H^2O;$$

le chlorhydrate de monoéthylamine donne de l'alcool (et même son éther nitreux) et il se dégage de l'azote :

$$C^2H^5AzH^2.HCl + NaAzO^2 = C^2H^5OH + NaCl + H^2O + Az^2.$$

Donc, le résidu de la distillation, chauffé avec un alcali, donnera de la triéthylamine pure, et le liquide distillé d'où l'on sépare facilement le dérivé nitrosé, peu soluble, sera la source de la diéthylamine pure. Il suffit de le chauffer avec l'acide chlorhydrique concentré pour avoir le chlorhydrate de diéthylamine :

$$(C^2H^5)^2Az^2O + HCl + H^2O = (C^2H^5)^2AzH.HCl + AzO^2H.$$

Le défaut capital et irrémédiable de cette méthode qui, *a priori*, paraît applicable de point en point à la série méthylique, c'est de détruire toute l'amine primaire et d'être, par conséquent, désavantageuse pour le traitement des mélanges qui en contiennent beaucoup. Mais là ne se

borne pas le mal; M. J. Bode (1), ayant cherché à appliquer cette méthode aux méthylamines, trouva que la triméthylamine obtenue contenait toujours de l'ammoniaque, même si le produit primitif en a été privé par des traitements à l'alcool fort. M. J. Bode attribue ce fait à une transformation directe d'une partie de la triméthylamine en ammoniaque par l'acide nitreux.

Méthode d'Eisenberg. — M. Eisenberg proposa de séparer la triméthylamine en faisant réagir le chlorure de platine sur une solution dans l'alcool absolu, des chlorhydrates des bases retirées du chlorhydrate de triméthylamine commercial (2). Le sel double jaune, obtenu, lavé à l'alcool absolu, séché et analysé, donna trop de carbone, trop peu de platine, ce qu'Eisenberg attribua à la présence d'homologues supérieurs dans le chlorhydrate de triméthylamine commercial, fait signalé en premier lieu par MM. Duvillier et Buisine.

Ceux-ci, dans une Note (3) : « Observations sur une Note de M. Eisenberg ayant pour titre : *Sur la séparation de la triméthylamine d'avec les corps qui l'accompagnent dans le chlorhydrate de triméthylamine commercial* », reprochèrent, tout d'abord, à celui-ci d'avoir oublié de citer le nom de l'un d'eux et d'avoir écorché le nom de l'autre et reprochèrent, en outre, et à juste titre, au procédé d'être coûteux et inapplicable en grand. D'après M. Eisenberg, on obtient ensuite le chlorhydrate de triméthylamine en traitant le sel platinique par H^2S.

Méthode de A. Muller. — Cet auteur a aussi cherché, comme M. Eisenberg, MM. Duvillier et Buisine, à extraire les amines du chlorhydrate commercial. A cette époque, en effet, ce produit était à bas prix ($3^{fr},50$ au lieu de 16^{fr},

(1) *Liebig's Ann. der Ch.*, t. CCLXVII, p. 258.

(2) *Bull. Soc. chim.*, t. XXXVI, p. 75. — *Deutsch. chem. Gesell.*, t. XIII, p. 1667; 1880.

(3) *Comptes rendus*, t. XCII, p. 250; 1881.

cours actuel), et pouvait constituer une source bon marché des méthylamines. Le procédé de M. A. Muller n'est guère que la méthode d'Hofmann, modifiée par MM. Duvillier et Buisine, puis améliorée dans l'esprit de l'auteur ([1]).

Il évapore le produit brut, non à 145°, comme le conseillait M. Vincent, mais à 150°, et laisse refroidir : le sel ammoniac se dépose accompagné d'une grande partie du chlorhydrate de monométhylamine contenu dans la solution; ces deux corps sont séparés par l'alcool absolu. Ensuite, on porte à 180° les eaux-mères provenant du produit porté à 150°. Il se fait un léger dépôt de sel ammoniac : les eaux-mères à 180° constituent une solution extrêmement riche en chlorhydrate des trois amines. On déplace celles-ci par un alcali, on les recueille dans l'alcool absolu et l'on traite par l'éther oxalique. En ne chauffant pas, lors du déplacement par l'alcali fixe, on n'obtient que les amines gazeuses; les amines lourdes se dégagent en dernier lieu, lorsque l'on chauffe, et il est utile de les recueillir à part.

Telles sont les principales méthodes de séparation employées.

La difficulté relative de la séparation des amines entre elles fait que, le plus souvent, on s'adresse aux procédés qui les fournissent d'emblée pures, au lieu d'utiliser les réactions générales qui les donnent toujours mélangées, et dans des proportions variables, très difficiles à limiter.

Je citerai seulement quelques-unes de ces méthodes :

Amines primaires. — 1° Hydrogénation des nitriles; 2° action du brome et de la potasse sur les amides; 3° action des alcalis sur les carbylamines; 4° action des iodures alcooliques sur la phtalimide sodée ou potassée.

Amines secondaires. — Action de la potasse sur les nitrosamines aromatiques tertiaires.

([1]) *Bull. Soc. chim.*, t. XLII, p. 202; 1884.

Amines tertiaires. — Distillation des hydrates d'ammoniums quaternaires.

Nouvelle méthode de séparation des méthylamines. — Cette nouvelle méthode m'a été suggérée par les faits suivants :

I. M. Henry [1] a montré que la méthylamine s'unit à l'aldéhyde formique selon l'équation

$$CH^2O + AzH^2.CH^3 = CH^2 = Az - CH^3 + H^2O,$$

pour donner le composé $CH^2 = Az - CH^3$, bouillant à 166° ; que la diméthylamine donne avec le même agent

$$CH^2O + 2\,AzH(CH^3)^2 = CH^2\begin{cases}Az(CH^3)^2\\ Az(CH^3)^2\end{cases} + H^2O$$

ou

$$CH^2O + AzH(CH^3)^2 = CH^2\begin{cases}OH\\ Az(CH^3)^2\end{cases},$$

suivant que l'aldéhyde formique est employée en quantité théorique ou en excès : ces corps bouillent tous deux vers 80°-85° [2].

Enfin, j'ai supposé que la triméthylamine, n'ayant plus d'hydrogène typique, ne réagirait pas ; M. Kolotoff a montré, il y a longtemps, que la triéthylamine ne s'unissait pas à l'aldéhyde formique [3].

Les points d'ébullition des nouveaux composés se trouvent donc notablement écartés et, au lieu de la suite de températures,

$$-3°, \quad +8°, \quad +9°,$$

on a

$$166°, \quad 80°\text{-}85°, \quad +9°,$$

---

(1) *Bull. de l'Acad. royale de Belgique*, 3e série, t. XXVI, p. 200; *Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. XI, p. 415; 1894.

(2) *Bull. de l'Acad. de Belgique*, t. XXVIII, 3e série; *Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. XIII, p. 158; 1895.

(3) *Bull. Soc. chim.*, t. XLV, p. 253, 2e série; 1886.

c'est-à-dire des intervalles permettant le fractionnement par distillation.

M. Kolotoff (*loc. cit.*) a trouvé que les combinaisons des éthylamines avec l'aldéhyde formique régénéraient l'aldéhyde et l'amine sous l'influence des acides. Il y avait lieu de croire qu'il en serait de même avec les dérivés des méthylamines.

Le problème paraissait donc résolu : il n'y avait qu'à séparer le sel formé de l'aldéhyde régénérée, en faisant bouillir, par exemple, l'aldéhyde étant volatile.

Au moment même où j'avais déjà commencé l'exécution de ces projets, MM. Cambier et Brochet, dans une étude sur l'action de l'aldéhyde formique sur les sels ammoniacaux ([1]), reprirent d'anciennes expériences de Plöchl ([2]), les contrôlèrent, les mirent au point et confirmèrent que l'aldéhyde formique peut réagir, à chaud, sur le chlorhydrate de méthylamine ou de diméthylamine pour les transformer en amines plus méthylées.

Les équations suivantes expriment ces réactions :

$$3\,CH^2O + 2\,AzH^3\,CH^3.Cl = 2\,AzH^2(CH^3)^2Cl + CO^2 + H^2O,$$
$$3\,CH^2O + 2\,AzH^2(CH^3)^2.Cl = 2\,AzH\,(CH^3)^3Cl + CO^2 + H^2O.$$

On ne peut donc songer, pratiquement, à faire bouillir la combinaison méthylénique pure obtenue, avec un excès d'acide, car l'aldéhyde formique en solution est assez difficile à chasser. Toutefois, il convient de dire qu'avec un excès d'acide suffisant on la volatilise assez rapidement pour que la transformation n'ait eu lieu que sur une très faible portion du produit : c'est ce que montre l'analyse des chloroplatinates des chlorhydrates formés par l'action, à chaud, de l'acide chlorhydrique sur ces bases. Leur teneur en platine se rapproche beaucoup de celle du sel

(1) *Bull. Soc. chim.*, t. XIII, p. 392; 1895.
(2) *D. ch. G.*, t. XXI, p. 2117; *Bull. Soc. chim.*, t. I, p. 370; 1889.

pur et montre que l'action méthylante de l'aldéhyde formique a été fort restreinte.

On peut tourner la difficulté en faisant entrer l'amine dans une combinaison insoluble d'où il soit facile de la régénérer ou en utilisant des corps qui se combinent à l'aldéhyde formique et permettent son élimination rapide. L'alcool peut servir dans ce dernier cas, l'acide picrique, le réactif bismuthique dans le premier.

Au cours de ce travail, j'ai fait quelques observations nouvelles sur les corps que j'ai préparés, principalement sur la combinaison méthylénique de la monométhylamine; elles seront exposées dans le Chapitre de cette amine.

La séparation des amines méthyliques a porté sur le chlorhydrate de triméthylamine commercial, sur le mélange des amines que l'on obtient par l'action du nitrate de méthyle sur l'ammoniaque aqueuse, sur les liqueurs sirupeuses qui restent lors de la préparation de la monométhylamine par le procédé de MM. Brochet et Cambier [1], après qu'on en a séparé la majeure partie du chlorhydrate de monométhylamine. Dans les trois cas, l'opération se conduit de la même façon; elle montre que chacun des mélanges contient les trois amines, et il n'y a de différence que dans leurs proportions relatives.

Le plan de ce travail est donc tout tracé :

I. Préparation des combinaisons méthyléniques des amines mono et bisubstituées et séparation d'avec la triméthylamine.

II. Triméthylamine.

III. Diméthylamine.

IV. Monométhylamine.

Conclusions.

---

[1] *Bull. Soc. chim.*, t. XIII, p. 537; 1895.

I.

PRÉPARATION DES COMBINAISONS MÉTHYLÉNIQUES DES AMINES MONO ET BISUBSTITUÉES ET SÉPARATION D'AVEC LA TRIMÉTHYLAMINE.

On commence par séparer l'ammoniaque par concentration jusqu'à 145°, comme il a été indiqué plus haut.

I. — Formation des combinaisons méthyléniques.

Un grand ballon, contenant 500^gr^ de soude caustique en gros fragments, muni d'un tube à brome descendant presque jusqu'au fond, est relié à un réfrigérant descendant, puis, à l'extrémité de ce réfrigérant, à deux flacons de Woulf consécutifs, refroidis extérieurement par un courant d'eau froide et contenant, le premier, 250^cc^ d'aldéhyde formique à 40 pour 100, le second 100^cc^ du même produit. Ce dernier flacon est surtout destiné à arrêter les vapeurs qui, par la vitesse de leur arrivée, n'auraient pas le temps de se dissoudre dans le premier flacon et incommoderaient; il sert, en même temps, à se rendre compte de leur complète absorption dans ce premier vase. Par le tube à brome on fait alors arriver lentement la solution de chlorhydrates de méthylamines : au contact de la soude, les bases se dégagent et vont se dissoudre dans l'aldéhyde formique. Le dégagement gazeux est très régulier et la chaleur de la réaction suffit à le maintenir longtemps tel, malgré la dilution de la soude dans l'eau apportée par la solution de chlorhydrates. La dissolution des gaz s'effectue avec une production de chaleur, une augmentation de volume et une diminution de densité considérables; aussi faut-il prendre des flacons deux fois plus grands que le volume de l'aldéhyde employée, les refroidir soigneusement et faire descendre les

tubes abducteurs jusqu'au fond. Les proportions de soude et d'aldéhyde, indiquées ici, conviennent très bien pour le produit correspondant à 1^{kg} de chlorhydrate de triméthylamine brut commercial.

Quand tout le chlorhydrate liquide a été versé, on fait dégager encore une notable quantité de gaz en agitant. On chauffe ensuite très doucement au bain-marie, en laissant ouvert le tube à brome pour éviter une absorption. Quand le dégagement gazeux cesse, même au bain-marie, on peut chauffer quelques instants à feu nu, mais la quantité d'amines restées est fort minime et il convient de les recueillir à part : ce ne sont plus des méthylamines quand il s'agit d'un chlorhydrate de triméthylamine commercial, mais des homologues, comme l'ont démontré MM. Duvillier et Buisine (*loc. cit.*).

II. — Séparation des combinaisons méthyléniques et de la triméthylamine.

Le liquide résultant de la combinaison et de la dissolution des amines gazeuses dans les flacons de Woulf se présente comme un liquide incolore, plus léger que l'eau, de saveur extrêmement caustique, d'odeur vive, suffocante, irritant fortement les yeux et les voies respiratoires. Il contient, d'après nos suppositions, la triméthylamine non combinée, les combinaisons formées par la monométhylamine, la diméthylamine et l'ammoniaque (non totalement éliminée par les traitements préalables), avec l'aldéhyde formique et, en outre, l'excès d'aldéhyde formique ajouté intentionnellement et de l'eau provenant à la fois de la solution d'aldéhyde et des vapeurs d'amines, qui en entraînent une certaine proportion.

Ce liquide complexe est soumis à une première déshydratation sur son poids de potasse caustique : on se sert du même ballon que précédemment, muni en plus d'un tube

de sûreté, mais on dispose le réfrigérant *per ascensum;* un long tube descendant, relié à l'extrémité haute de ce réfrigérant, sert à conduire les gaz qui se dégagent dans l'eau distillée d'un flacon de Woulf.

On met, dans le ballon, de la potasse caustique en quantité égale à celle du liquide à traiter et l'on fait arriver celui-ci par le tube à brome, en ayant soin de le reboucher pour éviter le plus possible de respirer les vapeurs irritantes du liquide. Sous l'influence du déshydratant, le liquide s'échauffe et se met à bouillonner légèrement. C'est la triméthylamine, insoluble dans les solutions alcalines, qui se dégage, entraînant quelques vapeurs que le réfrigérant, maintenu à 10°-11°, fait refluer; elle va se dissoudre dans l'eau distillée du flacon de Woulf. En même temps, on voit se former deux couches dans le liquide du ballon : la supérieure contient les bases liquides, l'inférieure est une solution de potasse contenant, en outre, l'aldéhyde formique qui se trouvait en excès.

Quand il ne se dégage plus de triméthylamine, même par agitation, on verse les liquides dans un grand tube à brome et l'on fait écouler la couche supérieure dans un flacon contenant de la potasse solide destinée à compléter la déshydratation. On agite de temps en temps et, quand la couche inférieure ne paraît plus augmenter de volume, on procède à la distillation fractionnée du liquide surnageant.

Ce liquide contient :

1° Hexaméthylène-amine (très peu) provenant de l'action de l'aldéhyde formique sur l'ammoniaque;

2° Combinaisons des amines méthyliques primaire et secondaire avec l'aldéhyde formique;

3° Combinaison des homologues de la méthylamine avec CH^2O, s'il s'agit du chlorhydrate commercial;

4° Triméthylamine retenue en dissolution dans ces divers corps.

A cause de cette dernière, il convient de disposer, à l'extrémité du réfrigérant (descendant), un premier vase clos, refroidi à 5°-6°, relié à un autre semblable et semblablement refroidi, puis à un flacon de Woulf contenant un dissolvant.

On commence d'abord la distillation vers 12°-15°, ce qui provoque le départ de la presque totalité de la triméthylamine. Elle se débarrasse, dans les flacons refroidis, des vapeurs plus condensables qui l'accompagnent, s'y condense elle-même en partie; le reste atteint le flacon de Woulf et s'y dissout. Quand le thermomètre placé en haut de la colonne distillatoire, qui était ici un tube de Le Bel et Henninger à quatre boules, a atteint 20°, on cesse la distillation. On sépare du réfrigérant le tube du premier flacon refroidi, on le bouche, et, en laissant ce flacon se réchauffer jusqu'à 9°-10°, on peut faire passer dans le second, toujours refroidi, la triméthylamine condensée. Le résidu, toujours très faible, est joint au résidu de la distillation jusqu'à 20°. Le second flacon ne renferme que de la triméthylamine pure qu'on peut faire passer dans le flacon de Woulf en le laissant se réchauffer, ou recueillir anhydre dans un mélange réfrigérant, si l'on intercale un tube à potasse ou à chaux vive sur le parcours du gaz.

La distillation, arrêtée à 20°, est alors reprise en utilisant jusqu'à 30° les mêmes matras refroidis. Cette portion nouvelle, de 20° à 30°, peu abondante, est riche en triméthylamine qu'on pourra extraire comme précédemment.

On continue au delà de 30° comme dans une distillation ordinaire.

Dès le premier fractionnement, on perçoit des maxima dans les quantités distillées :

La portion 30°-50° est presque nulle;
» 50°-70 est abondante;

La portion 70°- 90° est faible;
» 90-110 est quelquefois assez forte;
» 110-140 est très faible;
» 140-170 est forte.

Quand on opère sur le chlorhydrate de triméthylamine commercial, il reste dans le ballon une certaine proportion de bases qu'on reconnaît être peu solubles dans l'eau : ce sont les combinaisons méthyléniques des amines supérieures que contiennent les vinasses. Fractionnées, elles bouillent jusqu'au delà de 230°, mais leur faible proportion, quand on part seulement de 1^{kg} ou 2^{kg} du produit commercial, ne permet pas une séparation sérieuse. Toutefois, on pourrait régénérer les amines qu'elles contiennent en suivant les méthodes qui seront indiquées à propos de la monométhylamine et les séparer. On voit donc que la nouvelle méthode, aussi bien que celle préconisée par MM. Duvillier et Buisine, permet de retrouver les amines telles que la butylamine, la propylamine et l'éthylamine.

Un premier point, inattendu, m'a frappé dès la première distillation fractionnée, l'absence de la portion 80°-85° correspondant aux combinaisons de la diméthylamine, et cependant MM. Duvillier et Buisine avaient trouvé, en 1879, que la diméthylamine comptait pour 60 pour 100 dans l'ensemble des amines contenues dans le chlorhydrate brut de triméthylamine. J'ai constaté que, malheureusement, les produits actuels, tout en étant cinq ou six fois plus chers, n'en contiennent qu'une proportion extrêmement plus faible, de sorte que cette amine secondaire reste toujours un produit coûteux à obtenir.

Si la portion 80°-85° manque, au contraire, une portion abondante, non prévue, passe entre 65°-70°.

Un examen rapide des portions 70°-90°, 90°-110° montre qu'elles contiennent pas mal d'eau; on les déshydrate donc et on les voit diminuer considérablement. Les

portions 110°-140°, 140°-170°, également déshydratées, contenaient peu d'eau.

Le fractionnement a été ensuite continué, et, après deux nouvelles distillations, on se trouvait avoir des portions insignifiantes avant 66°, une portion abondante vers 67°,5, peu de liquide depuis 70° jusqu'à 155°-160° et enfin, à 166°, le composé prévu $CH^2 = Az - CH^3$.

On a donc séparé les trois bases :

La triméthylamine anhydre ou en solution ;

La diméthylamine engagée dans une combinaison nouvelle, inconnue, bouillant à 67°,5 ;

La monométhylamine à l'état $CH^2 = Az - CH^3$. Je vais maintenant envisager l'étude de chacune d'elles et sa régénération.

II.

TRIMÉTHYLAMINE.

1. CHLORHYDRATE DE TRIMÉTHYLAMINE $(CH^3)^3Az.HCl$.

Nous avons vu que cette base se trouvait séparée dès le début de la déshydratation, puis tout à fait par la distillation à basse température. En observant scrupuleusement les faciles indications que j'ai signalées, on l'obtient à peu près pure du premier coup. Il est évident qu'elle ne peut être souillée que par un peu du composé diméthylaminé bouillant à 67°,5 et, si l'on a pris les précautions indiquées, on peut presque réduire à néant l'entraînement des vapeurs de ce composé. Dans tous les cas, il suffit de saturer la base anhydre ou dissoute par l'acide chlorhydrique, pour obtenir une solution qui, concentrée au bain-marie jusqu'à pellicule, donne, par refroidissement, un sel cristallisé en prismes incolores, durs et cassants, très hygroscopiques. On les sépare à la trompe du liquide imprégnant, on lave une fois avec un peu d'alcool absolu, et l'on sèche dans le vide. On a ainsi un chlorhydrate de

triméthylamine tout à fait pur, d'une blancheur absolue. Les eaux-mères concentrées abandonnent encore une forte quantité de sel pur.

Analyses du chlorhydrate.

I......... 0gr,3370 ont donné 0,4663 de CO^2 et 0,3358 de H^2O
II........ 0,2066 ont donné 0,3060 de chlorure d'argent
III....... 0,4300 ont donné 0,6465 de AgCl

D'où en centièmes,

	Trouvé.			Calculé pour
	I.	II.	III.	$(CH^3)^3Az.HCl$.
Carbone.........	37,77	»	»	37,69
Hydrogène.......	11,07	»	»	10,48
Chlore..........	»	36,67	37,18	37,17

Recristallisé dans l'alcool fort, ce chlorhydrate est abandonné par le véhicule en magnifiques aiguilles grêles tenant toute la largeur du vase.

Il fond à 271°-275° et, aussitôt, se met à bouillonner. Cette température de fusion est de 60° supérieure à celle indiquée dernièrement par MM. Brochet et Cambier (1).

II. — Chloroplatinate $[(CH^3)^3AzHCl]^2PtCl^4$.

Obtenu par précipitation directe par le chlorure platinique de la solution du chlorhydrate, il se présente en cristaux octaédriques, et rien qu'octaédriques ou cuboctaédriques, contenant la quantité théorique de platine :

Substance...........	0,3890	0,5188
Platine..............	0,1440	0,1922
Platine pour 100.....	37,01	37,06

Le calcul exige : Pt pour 100, 36,93.

(1) *B. Soc. ch.*, t. XIII, p. 537; 1895.

Recristallisé dans l'eau, il peut être obtenu en volumineux octaèdres ou cuboctaèdres, couleur de bichromate de potasse.

III. — Action du réactif de Nessler.

Ce réactif sert, comme on le sait, à caractériser l'ammoniaque ou ses sels. Avec le chlorhydrate de triméthylamine en solution concentrée, il donne un précipité blanc, qu'une addition minime d'eau fait disparaître. A la longue, la solution limpide se réduit très légèrement, et devient grisâtre.

IV. — Picrate de triméthylamine $C^3H^9Az.C^6H^3Az^3O^7$.

On obtient facilement ce corps par saturation d'une solution aqueuse de triméthylamine, par une solution également aqueuse d'acide picrique; après évaporation spontanée de la solution, il se présente en petits prismes jaune-pâle, fusibles à 216° (n. corr.) en un liquide rouge qui ne tarde pas à bouillonner. A l'analyse, on a trouvé :

Substance	0,1752
CO^2	0,2430
H^2O	0,0818
Soit C pour 100	37,83
H pour 100	5,18

correspondant à la formule $C^3H^9Az.C^6H^3Az^3O^7$ qui exige C pour 100, 37,50, H = 4,16 pour 100.

Le picrate de triméthylamine n'est pas déliquescent et se dissout dans 77 parties d'eau (1,30 pour 100). Il ne me paraît pas encore avoir été signalé.

V. — Diiodure de triméthylamine $(CH^3)^3AzI^2$.

Si l'on verse de l'iode ioduré (réactif de Bouchardat) dans la solution aqueuse de la base, on obtient un précipité jaune, d'odeur rappelant celle de l'iodoforme et de la tri-

méthylamine; la précipitation de l'iode est si complète que la liqueur surnageante est incolore. Séché rapidement dans le vide sec, ce précipité se fonce un peu ; il fond à 66° en un liquide noir, sans éclat, et donne à l'analyse :

Substance......	0,4712	0,6154
Azote..........	0,0201	0,0266
Azote pour 100..	4,25	4,32

Ces chiffres correspondent assez bien à la formule $(CH^3)^3 AzI^2$ qui exige

Azote pour 100.................. 4,47

C'est un corps peu stable; au bout de quelques jours, même conservé en flacon bouché, il forme un déliquium noirâtre, visqueux, sans odeur.

VI. — Iodhydrate de triméthylamine $(CH^3)^3 Az.HI$.

Si l'on broie de l'iode avec la solution aqueuse de triméthylamine en excès, ou si l'on ajoute à cette solution de l'iode en solution alcoolique on obtient le même produit que précédemment; si l'on élève la température, avant même que l'ébullition soit atteinte, le précipité se dissout en un clin d'œil, le liquide se colore à peine en jaune très clair et exhale une légère odeur d'iodoforme. Par concentration, on obtient de magnifiques cristaux blancs en tables étagées larges quelquefois de plusieurs centimètres; ces cristaux ne sont autres que l'iodhydrate de triméthylamine, comme le montrent les chiffres suivants :

	Trouvé.		Calculé pour
	I.	II.	$C^3H^{10}AzI$.
Substance......	0,2712	0,4738	»
Iodure d'argent.	0,3372	»	»
Azote..........	»	0,0337	»
Iode pour 100...	67,19	»	67,91
Azote pour 100..	»	7,11	7,48

L'iodhydrate de triméthylamine, ainsi obtenu, fond vers 260° en donnant un liquide rouge qui, par refroidissement, forme une masse dure, brune. Il n'est pas déliquescent.

VII. — Tétraiodure d'iodhydrate de triméthylamine $(CH^3)^3AzHI.I^4$.

Si au lieu d'une solution de triméthylamine caustique on emploie une solution de chlorhydrate de triméthylamine, il se forme, par addition d'iode ioduré, non un précipité jaune amorphe, mais un précipité vert bleuâtre, cristallisé en brillantes lamelles, fusibles nettement à 65°, en un liquide mordoré. Ce corps peut, à bon droit, être pris comme caractéristique de la triméthylamine; il fond bien, à une température très constante, et son peu de solubilité rend sensible la réaction qui lui donne naissance.

On peut lui enlever les $\frac{4}{5}$ de son iode par l'hyposulfite et le tout par distillation avec le perchlorure de fer. Avec une solution d'hyposulfite titrant 5 pour 1000 d'iode, il a été obtenu les résultats suivants :

Substance..........	0gr,3587	0gr,3192
Hyposulfite (direct).	51cc,5	»
Hyposulfite ($FeCl^3$).	»	57cc,3

Soit par gramme 143cc,6 d'hyposulfite dans le premier cas et 179,5 dans le second. Le rapport est précisément 0,80. Les quantités absolues pour 100 sont 71,80 et 89,75 d'iode.

Deux dosages d'azote et un d'iode (pondéral) ont donné :

	I.	II.	III.
Substance..	0,7758	0,5180	0,4236
Azote......	0,01656	0,01115	»
Ag I........	»	»	0,7141

Ces chiffres conduisent à la formule d'un periodure d'iodhydrate de triméthylamine. On a, en effet, pour 100 :

	Trouvé.			Calculé pour
	I.	II.	III.	$C^3H^9Az.HI.I^4$.
Azote..........	2,13	2,15	»	2,02
Iode total......	»	»	91,08	91,36
Iode I^4.........	»	71,80	»	73,09

Les faibles écarts en sens inverse pour l'iode et l'azote sont certainement dus à un commencement de dissociation du produit lorsqu'on le lave à l'eau, après essorage à la trompe. Il y a appauvrissement en iode.

Ce corps est une combinaison extrêmement riche en iode; sa stabilité est assez grande et il pourrait s'employer comme générateur lent d'iode.

Il a déjà été préparé par J. Weiss [1] qui proposa même d'employer les circonstances de sa formation pour la séparation de la triméthylamine dans un mélange de méthylamines et d'ammoniaque. Cet auteur n'en donne pas le point de fusion. La forte teneur en iode, plus de 90 pour 100, du composé ainsi obtenu rendrait la triméthylamine très chère à obtenir, surtout si l'on considère qu'il faut beaucoup d'iodure de potassium pour dissoudre l'iode employé à la précipitation.

Le procédé que j'indique donne, au contraire, directement la triméthylamine et dans un grand état de pureté, comme on a pu le voir par l'analyse du chlorhydrate.

Un procédé qui donne aussi la triméthylamine pure est celui proposé par MM. Weiss, Bode et Partheil qui consiste à préparer l'iodure de tétraméthylammonium, à le décomposer par l'oxyde d'argent et à décomposer l'hydrate de tétraméthylammonium par la chaleur : c'est là un procédé peu applicable en grand.

---

(1) *Liebig's Ann. der Chem.*, t. CCLXVII, p. 258.

III.

DIMÉTHYLAMINE.

I. — Du composé bouillant vers 67°, 5.

Nous avons vu que la distillation fractionnée du produit résultant de l'action de l'aldéhyde formique en excès sur les bases méthyliques donnait une portion inattendue, bouillant à 67°, 5 au lieu des produits bouillants à 80°-85° signalés par M. Henry.

Le produit obtenu est un liquide incolore, très mobile, d'odeur très vive, pénétrante, rappelant, exaltée, celle de l'aldéhyde formique et des méthylamines; sa vapeur irrite très fortement les yeux et les voies respiratoires; sa saveur est brûlante, d'une extrême causticité. Il est soluble en toutes proportions dans l'eau et l'alcool et bleuit fortement le papier de tournesol.

Il se mêle avec échauffement à l'eau. L'éther anhydre, la benzine, le sulfure de carbone donnent des *solutions louches* qu'un excès du corps dissous aussi bien que du corps dissolvant peut faire disparaître. L'agitation de la solution louche avec la potasse sèche, le chlorure de calcium la rend limpide, ce qui fait déjà prévoir l'existence d'eau libre.

Quand on distille un grand nombre de fois ce liquide sur la potasse on finit par altérer le point d'ébullition qui varie alors de 66° à 85° et l'on finit par ne plus avoir de véritable point fixe; toutefois les deux portions extrêmes sont généralement les plus abondantes.

Abandonné pendant longtemps avec de la potasse en pastilles et agité de temps à autre, on en fait augmenter la teneur en azote et le point d'ébullition se porte de plus en plus au-dessus de 80°.

On conçoit donc déjà que ce produit n'est pas un corps

défini, mais un mélange qui bout à point fixe. De ce fait, sa composition peut légèrement varier.

Voici les analyses d'un échantillon :

Moyenne de dosages très concordants.

	Pour 100.
Carbone	51,72
Hydrogène	13,72
Azote (Will et Warentrapp)	19,78
Azote (titrage acidimétrique)	20,02
Oxygène (différence)	14,78

Un autre a donné :

	Pour 100.
Carbone	50,80
Hydrogène	13,40
Azote (titrage acidimétrique)	19,86
Oxygène (différence)	15,94

La discussion de ces chiffres montre que l'on n'a affaire, ni à la diamine $[(CH^3)^2Az]^2CH^2$, ni à l'amino-alcool $(CH^3)^2AzCH^2OH$, la première exigeant plus d'azote et ne contenant pas d'oxygène, le second exigeant moins d'azote et contenant plus d'oxygène.

Cette composition répond à la formule $C^6H^{18}Az^2O^{\frac{4}{3}}$, qu'on peut écrire

$$CH^2[Az(CH^3)^2]^2 + CH^4O + \frac{1}{3}H^2O.$$

Ce n'est, en réalité, qu'un mélange bouillant à point fixe. On peut y démontrer la présence de l'alcool méthylique de la façon suivante : on neutralise exactement la base par un acide et l'on fractionne de façon à recueillir un volume de liquide environ égal à celui de la base employée ; la distillation commence bien au-dessous de 100°. Le liquide distillé, chauffé ensuite avec de l'iode et du phosphore rouge, donne en abondance de l'iodure de mé-

thyle. Dans une expérience, 7gr de base ont donné 5,5 d'iodure. Le calcul exigerait un poids égal à celui de la base employée, mais le résultat obtenu peut être considéré comme suffisant, et démontrant nettement la présence de l'alcool méthylique.

Quant à la façon dont cet alcool s'introduit dans le produit obtenu, il est facile de l'expliquer. Par l'action de la potasse sur le produit brut de la dissolution des bases dans l'aldéhyde formique, on sépare les bases, et une grande partie de l'alcool méthylique, qui existe toujours dans la solution commerciale d'aldéhyde formique, se dissout dans ces bases.

Dans les distillations ultérieures, cet alcool passe toujours, par ce fait qu'avec un peu d'eau et la base il forme précisément le composé complexe qui vient d'être étudié, composé qui jouit de la propriété de passer à température sensiblement fixe.

On conçoit aussi que des distillations répétées sur la potasse puissent changer peu à peu la composition de ce liquide, car chaque fois un peu de l'eau ou de l'alcool méthylique sont retenus et la base diaminée s'accumule : le point d'ébullition s'élève et tend vers 85°.

On arrive du premier coup à ce résultat si l'on fait digérer le produit bouillant à 67°,5 sur le chlorure de calcium sec, sel susceptible de s'emparer à la fois de l'eau et de l'alcool méthylique.

II. — Picrate de diméthylamine $(CH^3)^2AzH.C^6H^3Az^3O^7$.

L'acide picrique en solution aqueuse donne avec la solution aqueuse de la base une liqueur qui, abandonnée à l'évaporation spontanée, laisse déposer de magnifiques cristaux rhombiques jaunes, non déliquescents, fusibles à 155°-156° (n. corr.) en un liquide rouge facilement solidifiable par le refroidissement. En employant une solu-

tion alcoolique d'acide picrique, on obtient immédiatement un précipité des lamelles brillantes jaunes fondant également à 155°-156°. Ce picrate est le picrate de diméthylamine; l'acide picrique a donc éliminé l'aldéhyde formique.

Combustion.

	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Calculé pour $C^2H^7Az.C^6H^3Az^3O^7$.
Substance..	0,2670	0,3836	»
CO^2.......	0,3474	0,4902	»
H^2O......	0,1030	0,1442	»

Soit

C pour 100.	35,47	35,56	35,04
H pour 100.	4,28	4,17	3,73

Le picrate de diméthylamine se dissout dans 56 parties d'eau (1,79 pour 100).

Son identité a été vérifiée en faisant directement le picrate de diméthylamine avec une diméthylamine caustique pure; l'aspect était semblable et le point de fusion fut 156°.

On peut ainsi séparer la diméthylamine de sa combinaison avec l'aldéhyde formique.

III. — Chlorhydrate de diméthylamine et régénération de la diméthylamine.

L'acide chlorhydrique donne d'abondantes fumées blanches au contact des vapeurs du mélange diméthylaminé.

Mais tandis que l'acide picrique permet une régénération facile de la diméthylamine, grâce au peu de solubilité du picrate de diméthylamine, il n'en est plus de même

avec l'acide chlorhydrique, le chlorhydrate de diméthylamine étant fort soluble dans l'eau et l'alcool.

En évaporant la liqueur résultant de la saturation par l'acide chlorhydrique, on obtient une masse cristallisée, mais ce n'est pas du chlorhydrate de diméthylamine pur; à l'analyse on trouve trop de carbone; il est probable qu'il y a eu formation du sel $[(CH^3)^2Az]^2CH^2, 2\,HCl$.

En effet, le sel bouilli avec de l'acide chlorhydrique et de l'alcool donne naissance à l'éther méthylénique $CH^2(OC^2H^5)^2$, reconnaissable à son odeur, et la teneur du sel en chlore augmente (ce qui équivaut à une diminution de carbone). En faisant tout de suite l'attaque de l'amine par l'acide chlorhydrique et l'alcool, on élimine très rapidement presque tout l'aldéhyde formique sous forme d'éther $CH^2(OC^2H^5)^2$, et, en réitérant deux fois ce traitement, on obtient enfin une masse cristalline qui, reprise par l'alcool absolu bouillant, donne, par refroidissement de ce solvant, de magnifiques aiguilles prismatiques occupant toute la largeur du cristallisoir. C'est le chlorhydrate de diméthylamine pur, comme le montrent les dosages suivants :

	I.	II.	III.
Substance...	0,2680	0,1600	0,3620
CO^2........	0,2855	»	»
HO^2,.......	0,2512	»	»
Ag Cl.......	»	0,2803	0,6323

Soit, en centièmes,

	Trouvé.			Calculé pour $C^2H^7Az.HCl$.
	I.	II.	III.	
C....	29,04	»	»	29,44
H....	10,42	»	»	9,81
Cl...	»	43,32	43,19	43,56

L'analyse élémentaire du chlorhydrate est préférable à

la détermination de la teneur en platine du chloroplatinate; car tandis que cette dernière valeur ne varie que de 3 pour 100 absolus environ, quand on varie d'un CH^2, le carbone, au contraire, varie de 9 pour 100 dans le chlorhydrate; l'analyse élémentaire est donc infiniment plus sensible et l'affirmation relative à la pureté du produit n'en vaut que mieux.

Le chlorhydrate de diméthylamine est extrêmement soluble dans l'eau et l'alcool, bien plus que les sels correspondants de monométhylamine et de triméthylamine; il m'a semblé aussi plus déliquescent. Il fond très nettement à 171° (n. corr.), en donnant un liquide incolore qui ne bouillonne que beaucoup plus haut.

IV. — Action du réactif de Nessler.

Il se fait un précipité blanc redissoluble facilement par addition d'eau, comme pour la triméthylamine.

V. — Action de l'iode ioduré.

On sait qu'en solution caustique Wurtz obtint l'iododiméthylamine $(CH^3)^2AzI$. En solution chlorhydrique *concentrée,* et par addition d'une solution concentrée du réactif, on obtient des cristaux verts semblables à ceux que fournit le chlorhydrate de triméthylamine, mais le précipité est extrêmement soluble, il perd beaucoup d'iode par lavage à l'eau; un échantillon que j'ai préparé fondait à 102°.

IV.

MONOMÉTHYLAMINE.

Cette base est séparée par sa combinaison avec l'aldéhyde formique sous forme d'un composé bouillant à 166°,

préparé pour la première fois par M. Henry (¹). Celui-ci lui assigna la formule $CH^2 = Az - CH^3$, d'après l'étude de sa densité de vapeur. MM. Brochet et Cambier reconnurent par la cryoscopie en solution benzénique (²) que la formule réelle répond au triple de $CH^2 = Az - CH^3$ et exprimèrent la constitution du polymère

$$(CH^2 = Az - CH^3)^3$$

par le schéma hexagonal

```
           CH³
            |
           Az
          /  \
      CH²      CH²
       |        |
CH³ — Az        Az — CH³
         \    /
           CH²
```

qui représente une triméthylhexahydrotriazine symétrique. MM. Duden et Scharff (³) ont confirmé cette vue en préparant le picrate de cette base : il répond à la formule

$$(-CH^2 - \underset{|}{Az} - CH^3)^3 C^6H^3Az^3O^7,$$

et fond à 127°-128°.

Remarque. — En réalité, cette base est connue depuis plus longtemps. Le corps que M. Romeny obtint par pyrogénation de la triméthylamine et qu'il isola en 1879 sous le nom de *diméthyldiméthylènediamine*, est vraisemblablement le même que celui que M. Henry a préparé syn-

(¹) *Bull. de l'Acad. royale de Belgique*, t. XXVI, p. 209; *Bull. Soc. chim.*, 3ᵉ série, t. XI, p. 415; 1894.

(²) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CXX, p. 449. *Bull. Soc. chim.*, 3ᵉ série, t. XIII, p. 392; 1895.

(³) *D. ch. G.*, t. XXVIII, p. 936. *Bull. Soc. chim.*, 3ᵉ série, t. XIV, p. 1026; 1895.

thétiquement. M. Romeny [1] a observé que la base qu'il avait obtenue se dédoublait par HCl étendu en méthylamine et aldéhyde méthylique. Il a trouvé que la densité de vapeur conduisait à la formule double $(C^2H^5Az)^2$.

I. — Action de l'eau.

M. Henry indique que le carbonate de potasse sépare la base $(CH^2 = Az - CH^3)^3$ de sa solution aqueuse sous forme d'hydrate non distillable $CH^2 = Az - CH^3, H^2O$, qu'il appelle aussi alcool méthylaminométhylique

$$CH^2 \begin{cases} OH \\ AzH.CH^3 \end{cases} \text{[2]}.$$

Je ne crois pas que cette dernière manière de voir soit exacte, car, si l'eau agit réellement pour donner l'alcool en question par rupture de la chaîne hexagonale du composé anhydre, on voit qu'il doit se former trois molécules $CH^2 \begin{cases} OH \\ AzHCH^3 \end{cases}$ pour une de base primitive :

$$(-CH^2 - \underset{|}{Az} - CH^3)^3 + 3H^2O = 3CH^2 \begin{cases} OH \\ AzH.CH^3. \end{cases}$$

Or la cryoscopie de la triméthyltriméthylènetriamine dans l'eau m'a donné les résultats suivants :

Substance	$1^{gr},357$
Eau	74,779

Points de congélation. { Avant.. $+0°,04$; Après.. $-0°,24$ à $-0°,23$ }

(1) *D. ch. G.*, t. XI, p. 835. *Bull. Soc. chim.*, 2e série, t. XXXI, p. 524; 1879.

(2) *Bull. de l'Acad. royale de Belgique*, 3e série, t. XXVIII. *Bull. Soc. chim.*, t. XIII, p. 158; 1895.

D'où

$$M = 119 \text{ à } 123; \qquad CH^2 = Az - CH^3 = 43,$$

c'est-à-dire que la base n'est pas détriplée par l'action de l'eau, comme cela serait nécessaire si l'on passait au corps saturé $CH^2\left\langle\begin{matrix}OH \\ AzH.CH^3\end{matrix}\right.$. Il est logique d'admettre que l'eau produit simplement un hydrate semblable à ceux que M. Henry lui-même a décrits (¹) : la triméthyltriméthylènetriamine devient un hydrate par sa dissolution dans l'eau, mais sans rupture de sa molécule.

II. — Action de l'hydrogène sulfuré. Constitution des thialdines.

Avant d'avoir fait l'étude cryoscopique ci-dessus et croyant au détriplement de la molécule, je m'étais demandé si l'hydrogène sulfuré ne réagirait pas sur l'hexahydrotriméthyltriazine, comme l'eau, pour donner le méthanethiol correspondant (méthylaminométhanéthiol)

$$(-CH^2 - \underset{|}{Az} - CH^3)^3 + 3H^2S = 3CH^2\left\langle\begin{matrix}SH \\ AzH.CH^3.\end{matrix}\right.$$

Dans cette idée, j'avais fait passer un courant d'hydrogène sulfuré, sec, dans la base; la dislocation attendue ne se fit pas, mais elle conduisit à des résultats intéressants.

On voit bientôt, par le passage du gaz sulfhydrique, se former deux couches, dont l'inférieure augmente rapidement de volume et ne tarde pas à se solidifier en une masse solide cristallisée, d'odeur prononcée. La supérieure présente une odeur à la fois ammoniacale et sulfhydrique; elle est très volatile et vient cristalliser parfois sur les pa-

(¹) *Bull. de l'Acad. royale de Belgique*, t. XXVII, p. 448. *Bull. Soc. chim.*, t. XI, p. 986; 1894.

rois du flacon. Tandis que l'inférieure est insoluble dans l'eau, la couche supérieure y est extrêmement soluble; un examen succinct montre que cette dernière est un sulfhydrate de méthylamine; la masse solide est très soluble dans l'éther qui l'abandonne par évaporation en beaux et limpides cristaux, odorants, fusibles à 65°. C'est précisément la température de fusion indiquée par M. Wohl ([1]) pour la méthylthioformaldine $(CH^2)^3S^2AzCH^3$; de plus, la solution éthérée, additionnée d'iodure de méthyle, a fourni un iodométhylate fusible à 163°; c'est encore le chiffre indiqué par le même auteur.

Les rendements sont presque théoriques pour l'équation

$$
\begin{aligned}
&(-CH^2-\underset{|}{Az}-CH^3)^3+3H^2S\\
&=(CH^2)^3S^2Az.CH^3+(CH^3.AzH^2)^2H^2S.
\end{aligned}
$$

On voit que deux atomes de soufre ont pris la place de deux groupes $Az-CH^3$ dans la formule de la triméthyltriméthylènetriamine, ce qui conduit aux schémas suivants pour exprimer la réaction

$$
\begin{array}{ccc}
 & CH^3 & \\
 & | & \\
 & Az & \\
CH^2 & & CH^2 \\
| & & | \\
CH^3-Az+H^2S & & SH^2+Az-CH^3 \\
 & CH^2 &
\end{array}
=
\begin{array}{ccc}
 & CH^3 & \\
 & | & \\
 & Az & \\
CH^2 & & CH^2 \\
| & & | \\
S & & S \\
 & CH^2 &
\end{array}
+2AzH^2.CH^3.
$$

La méthylamine n'est pas mise en liberté; elle reste combinée à l'acide sulfhydrique.

La formule ainsi obtenue pour la méthylformothialdine est précisément celle que M. Wohl donne pour la constitution de ce corps. On voit que l'acide sulfhydrique agit

([1]) *Bull. Soc. chim.*, t. XLVII, p. 568; 1887. *D. ch. G.*, t. XIX, p. 2344.

autrement que l'eau; il produit une *substitution*, mais laisse subsister la condensation moléculaire primitive, comme l'eau. Cette formule complète et justifie, une fois de plus, celle que MM. Brochet et Cambier ont assignée à la base $(-CH^2-\underset{|}{Az}-CH^3)^3$ ou *vice versa*. De plus, la méthylformothialdine forme un chaînon de passage entre cette base et le trithiométhylène :

```
           CH³                    CH³                 S
            |                      |                /   \
           Az                     Az             CH²     CH²
          /  \                   /  \             |       |
       CH²    CH²             CH²    CH²          S       S
        |      |               |      |            \     /
CH³ — Az        Az — CH³       S      S              CH²
          \  /                   \  /
           CH²                    CH²
```

Base.	Thialdine.	Trithiotriméthylène.

Peut-être existe-t-il un terme intermédiaire, monosulfuré entre la base et la thialdine? On voit, en outre, le caractère alcali tertiaire de la méthylthioformaldine, exprimé par sa formule de constitution.

III. — Action du sulfure de carbone.

1° *Diméthylformocarbothialdine* $C^5H^{10}Az^2S^2$. — Le sulfure de carbone se mêle en toutes proportions à la triméthyltriméthylènetriamine, mais, au bout de quelques secondes, le mélange s'échauffe au point de bouillir, avec volatilisation du sulfure de carbone. Après une lente évaporation au bain-marie, pour chasser l'excès du dissolvant, on obtient un liquide visqueux, à peine coloré en jaune, qui, par le refroidissement, se solidifie complètement. Purifié par cristallisation dans l'alcool fort, qui le dissout très bien à chaud, le produit se présente en fines aiguilles blanches, déliées, réunies en houppes, fusibles à 96° en un

liquide incolore restant surfondu jusqu'à 70° pour refondre ensuite à la température primitive. Un dosage d'azote a donné

Substance........................	0,2970
Azote............................	0,05177
Azote pour 100...................	17,42

Le calcul pour $CS^2(C^2H^5Az)^2$ exige 17,28 pour 100 d'azote.

Le nouveau corps est donc un isomère de la carbothialdine ordinaire $CS^2.Az^2C^4H^{10}$, que l'on prépare par l'action du sulfure de carbone sur l'aldéhyde ammoniaque. Je me suis demandé s'il n'en était pas l'homologue méthylénique diméthylé. Les équations génératrices de la carbothialdine ordinaire et celle du composé ci-dessus sont

$$(CS^2 + 2CH^3\text{-}CHO, AzH^3) - 2H^2O = CS^2.Az^2C^4H^{10}$$

et

$$CS^2 + 2(CH^2O + AzH^2.CH^3 - H^2O) = CS^2.Az^2C^2H^4(CH^3)^2.$$

La génération se fait à partir d'éléments inversement homologues, avec cette seule différence que, dans le premier cas, l'élimination d'eau se fait au moment de l'action du sulfure de carbone, tandis que, dans le second, l'élimination d'eau a précédé l'action de ce même corps.

Pour exprimer cette analogie quant aux formations, il suffit de formuler la carbothialdine $CS^2(C^2H^4 = AzH)^2$. Dans cette nouvelle formule, on voit que l'imine aldéhydique peut être substituée; en conséquence, la formule de Mulder

$$CS\begin{cases} AzH^2 \\ S.Az(C^2H^4)^2 \end{cases}$$

serait à rejeter; elle ne permet pas de formuler des carbothialdines substituées.

Le composé $CS^2(CH^2=Az\text{-}CH^3)^2$ possède les propriétés des carbothialdines. L'acide chlorhydrique en sépare à chaud du sulfure de carbone avec mise en liberté d'aldéhyde formique reconnaissable à son odeur; la solution chlorhydrique, évaporée à sec, a fourni un chlorhydrate déliquescent. En opérant en présence d'alcool, on sent immédiatement l'odeur de l'éther méthylénique $CH^2(OC^2H^5)^2$, et la solution chlorhydrique évaporée a donné un chlorhydrate également déliquescent qui, transformé en picrate, a donné des cristaux fusibles à 203°-205°, c'est-à-dire à peu près à la température de fusion du picrate de méthylamine (207°).

Le permanganate de potasse, en solution aqueuse, donne avec le même produit une odeur momentanée de carbylamine et, par digestion prolongée, fournit la quantité presque théorique d'acide sulfurique : $0^{gr},2108$ de substance ont donné 0,5872 de sulfate de baryum, correspondant à 38,25 pour 100 de soufre, au lieu de 39,50 calculé pour $CS^2.Az^2C^4H^{10}$.

Ce sont là des réactions très conformes à celles que les auteurs ont assignées aux carbothialdines; on sait que les acides les décomposent en leurs générateurs et que les oxydants donnent de l'acide sulfurique, un acide correspondant à l'aldéhyde, de l'acide cyanhydrique, etc. Toutes ces circonstances se retrouvent dans le nouveau composé et permettent de l'assimiler à une carbothialdine. Je propose de l'appeler *diméthylformocarbothialdine*.

2° *Action de l'iodure de méthyle en présence de l'alcool sur la diméthylformocarbothialdine.* — Si l'on dissout ce dernier corps dans l'alcool absolu et qu'on y ajoute de l'iodure de méthyle, puis qu'on chauffe doucement, on ne tarde pas à percevoir une franche odeur de l'éther $CH^2(OC^2H^5)^2$. On continue à chauffer encore quatre ou cinq minutes et on laisse refroidir : le liquide dépose des cristaux blancs, qu'une cristallisation dans

l'alcool absolu donne purs. L'analyse montre immédiatement que le produit nouveau, pour 2 atomes de soufre, ne contient plus que 1 atome d'azote. Les chiffres suivants montrent que le composé répond à la formule $C^4H^{10}AzS^2I$.

I-II.	Substance........................	0,2885	0,3562
	Iodure d'argent..................	0,2593	0,3186
III.	Substance........................	0,3986	»
	Azote............................	0 0161	»
IV.	Substance........................	0,2926	»
	Sulfate de baryte (Procédé Prunier).	0,5187	»

D'où, en centièmes,

	Trouvé.				Calculé pour $C^4H^{10}AzS^2I$.
	I.	II.	III.	IV.	
Iode......	48,92	48,34	»	»	48,29
Azote	»	»	5,38	»	5,32
Soufre....	»	»	»	24,37	24,33

Ce corps $C^4H^{10}AzS^2I$ est un iodhydrate de la base $C^4H^9AzS^2$ que les alcalis fixes, l'ammoniaque mettent en liberté sous forme d'une huile à odeur de choux.

Il est très soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool froid, beaucoup plus dans l'alcool chaud et présente une odeur atténuée de la base. Il fond à 142°. Il a dû prendre naissance d'après la réaction

$$CS^2(CH^2=Az-CH^3)^2+2CH^3I+4C^2H^5.OH$$
$$=C^4H^9AzS^2.HI+CH^3AzH^2.HI+2CH^2(OC^2H^5)^2.$$

On retrouve, en effet, la méthylamine dans les eaux-mères sous forme d'un iodhydrate déliquescent qu'on obtient assez impur en les concentrant, car il se dépose en même temps l'iodhydrate $C^4H^9AzS^2.HI$ et quelques produits sulfurés à odeur infecte. Le picrate de l'amine volatile régénérée de cet iodhydrate fondait à 205° au lieu de 207°.

Quant à l'éther méthylénique, sa présence sert à diriger la réaction.

Le point de fusion élevé du picrate obtenu montre que l'iodure de méthyle n'a pas réagi sur les deux azotes puisqu'ils sont primitivement tous deux monométhylés. La présence de diméthylamine aurait abaissé le point de fusion; nous avons vu que le picrate de diméthylamine fondait à 155°-156°. L'équation ci-dessus paraît donc justifiée. J'y reviendrai, d'ailleurs, plus loin, en la développant pour essayer d'en tirer quelques conclusions sur la constitution possible des carbothialdines.

3° L'iodhydrate m'a servi à préparer une certaine quantité de base : 10gr environ. C'est un corps liquide, plus lourd que l'eau, légèrement soluble à chaud dans ce véhicule et la solution se trouble par le refroidissement, très soluble dans les solvants organiques; son odeur est celle des choux cuits, avec un arrière-goût camphré. Elle bout avec une remarquable fixité à 192° (n. corr.) et paraît résister énergiquement à l'action de la chaleur.

L'analyse et la densité de vapeur s'accordent avec la formule assignée.

I.	Substance	0,3280
	CO^2	0,4320
	H^2O	0,2166
II.	Substance	0,3951
	Azote	0,0413
III.	Substance	0,1896
	Sulfate de baryte (Procédé Prunier)	0,6670

D'où, en centièmes,

	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Trouvé. III.	Calculé pour $C^4H^9AzS^2$.
Carbone....	35,92	»	»	35,55
Hydrogène..	7,33	»	»	7,40
Azote......	»	10,45	»	10,37
Soufre......	»	»	48,39	47,40

La densité de vapeur prise par la méthode de Meyer, dans le benzoate d'amyle, a donné :

Substance....................	0,1577
Air déplacé....................	$28^{cc},2$

$t = 16°$, $H = 740^{mm},5$, $f = 13^{mm},5$.

D'où

$D = 4,78$ et $M = 138$.

La formule $C^4H^9AzS^2$ a un poids moléculaire de 135.

4° *Chloroplatinate* $(C^4H^9AzS^2.HCl)^2PtCl^4$. — Le corps $C^4H^9AzS^2$, saturé par HCl, donne un sel soluble dans l'eau, déliquescent ; par addition de chlorure platinique, il se fait un précipité cristallisé qui répond à la formule ci-dessus.

	Trouvé.	Calculé.
Substance..........	0,2078	»
Platine.............	0,0588	»
Platine pour 100....	28,29	28,67

5° *Chloromercurate.* — Le chlorure mercurique donne également un précipité cristallisé, blanc, fusible à 153°-154° en un liquide incolore, qui bout à une température un peu plus élevée en donnant, dans le haut du tube, un sublimé cristallisé de fines aiguilles. On peut le chauffer en solution sans former de sulfure de mercure, indice que le soufre est très stable dans ce nouveau corps.

On peut, en effet, faire bouillir son chlorhydrate ou son iodhydrate pendant plusieurs heures avec une solution concentrée de permanganate de potasse sans trouver traces d'acide sulfurique dans la liqueur.

6° *Action de l'acide chlorhydrique et de l'ammoniaque à 150°. Constitution de la base* $C^4H^9AzS^2$. — Si l'on examine la formule $C^4H^9AzS^2$, on voit qu'elle n'est pas saturée, le nombre d'éléments univalents qu'on peut fixer sur $C^4 + Az$ étant, d'après la loi de l'enchaînement

des atomes,

$$4 \times 2 + 1 + 2 = 11;$$

le soufre bivalent n'augmente pas le nombre d'éléments univalents fixés. Les deux formules suivantes peuvent exprimer l'existence d'une double liaison :

$$S = C\begin{cases} SCH^3 \\ Az(CH^3)^2 \end{cases} \quad \text{et} \quad C\begin{cases} -SCH^3 \\ -SCH^3 \\ = Az - CH^3 \end{cases}.$$

La première représente un diméthylthiosulfocarbamate de méthyle; les corps de cette classe, du type $S = C\begin{cases} SR \\ AzR'R'' \end{cases}$, sont peu nombreux ; on peut citer le phényléthylthiosulfocarbamate d'éthyle préparé par Bernthsen et Friese (¹) en faisant agir le sulfure de carbone à haute température sur l'imidophényléthylphénylthiocarbamate d'éthyle $C^6H^5 - Az = C\begin{cases} SC^2H^5 \\ Az\begin{cases} C^2H^5 \\ C^6H^5 \end{cases} \end{cases}$; un soufre de CS^2 remplace l'imidophényl et donne $S = C\begin{cases} SC^2H^5 \\ Az\begin{cases} C^2H^5 \\ C^6H^5 \end{cases} \end{cases}$, tandis que $CS + C^6H^5Az$ donne un phénylsénevol.

La seconde n'a pas de représentant à proprement parler, mais on connaît des éthers imidothiocarboniques $C\begin{cases} -SR \\ -OR' \\ = AzR'' \end{cases}$ obtenus par des voies longues et détournées (Lieberman) (²). Le nouveau corps serait un de ces composés où S remplacerait O.

Dans tous les cas, avec l'une et l'autre formule, le corps que j'ai préparé constitue le terme le plus simple

(¹) *D. ch. G.*, p. 568; 1882.

(²) *Liebig's Annalen Chemie*, t. CCVII, p. 137.

trisubstitué, toutes les réactions étant faites avec des éléments monocarbonés.

J'ai tenté quelques expériences pour élucider la question de la constitution de ce corps. Je crois utile de les rapporter.

Action de l'ammoniaque. — Cette action fut tentée dans l'espoir de faire l'urée sulfurée, $S = C\begin{matrix}\nearrow AzH^2 \\ \searrow Az(CH^3)^2\end{matrix}$, par substitution de AzH^2 à $S.CH^3$; mais elle ne se produit qu'à température élevée (160°-170°, et ammoniaque alcoolique pendant quatre heures) et l'on sait que les urées sulfurées retournent facilement au type sulfocyanate d'ammonium $C\begin{matrix}\nearrow S - Az(CH^3)^2H^2 \\ \searrow\!\!\equiv Az\end{matrix}$. J'ai, en effet, obtenu après quatre heures de chauffe en tubes scellés des cristaux très volatils, dans le haut du tube; je les ai caractérisés comme étant du carbonate d'ammoniaque; la liqueur contenait beaucoup de sulfocyanure et exhalait une odeur infecte de mercaptan (j'ai pu avec la liqueur distillée dissoudre un peu d'oxyde de mercure : c'est un caractère des mercaptans).

Action de l'acide chlorhydrique. — Pour confirmer la formule $S = C\begin{matrix}\nearrow SCH^3 \\ \searrow Az(CH^3)^2\end{matrix}$, il faudrait pouvoir y démontrer la présence de la diméthylamine. C'est dans ce but que j'ai fait réagir l'acide chlorhydrique ordinaire en excès, sur l'iodhydrate de la base, en tube scellé, à 150°-160° pendant cinq heures. J'ai observé à l'ouverture du tube une forte poussée due à des gaz d'odeur nauséabonde; en faisant passer ces gaz dans de l'eau de baryte, j'ai obtenu un fort précipité de carbonate et la solution filtrée a précipité en noir les sels de plomb, ce qui indique la présence de l'acide carbonique et de l'acide sulfhydrique; de plus, le liquide du tube, homogène avant la réaction, était surmonté d'une légère couche d'un liquide à odeur de

mercaptan que j'ai enlevée avec de l'éther; l'éther agité avec une pastille de potasse, pour enlever l'acide chlorhydrique, a été additionné d'alcool et d'oxyde jaune de mercure; après une légère digestion, ce liquide filtré a donné des cristaux ne fondant pas encore à 100°, sans doute $(CH^3S)^2Hg$. Enfin, la solution chlorhydrique évaporée à sec a donné un sel de méthylamine qui, transformé en picrate, fondit, contre mon attente, vers 200°; le sel de méthylamine précipitait, en outre, très abondamment en jaune le réactif de Nessler. Ces deux caractères appartiennent à la monométhylamine.

Cette réaction semble donc faire pencher vers la formule imidée qui, par action de HCl ou H^2O, doit donner

$$CH^3Az = C\langle{}^{SCH^3}_{SCH^3} + 2H^2O = CO^2 + 2CH^3SH + AzH^2CH^3$$

et

$$CH^3SH + H^2O = H^2S + CH^4OH \qquad \text{(réaction partielle).}$$

On retrouve les acides carbonique et sulfhydrique, le mercaptan et la monométhylamine.

La formule imidée, où le soufre existe sous forme éthérifiée $-S-CH^3$, permet, en outre, de se rendre compte de la résistance du produit à l'oxydation par l'acide azotique ou le permanganate, ainsi que de la non-formation de sulfures par les sels métalliques (mercure, argent). Peut-être l'oxydation donne-t-elle des sulfones? Au contraire, la diméthylformocarbothialdine et la carbothialdine ordinaire sont très attaquables par ces divers réactifs, fait dû vraisemblablement à ce que le soufre y existe sous la forme

$S = C$ ou $= C\diagup - S - Az =$ et non sous la forme

$$\diagdown\!\!-C - S - C\!\!-\!\diagup$$

de soufre lié à deux carbones.

La formule $S = C\begin{cases} SCH^3 \\ Az(CH^3)^2 \end{cases}$ semble donc peu probable. Peut-être y a-t-il tautomérie? Déjà, pour la sulfo-urée, on admet deux formules pour en expliquer les réactions

$$S = C\begin{cases} AzH^2 \\ AzH^2 \end{cases}, \qquad AzH = C\begin{cases} SH \\ AzH^2 \end{cases}.$$

Le corps dont il s'agit se rapproche assez de cette dernière pour qu'il n'y ait rien d'extraordinaire à ce qu'il puisse revêtir deux formes.

Nous avons vu que l'existence d'un composé bisubstitué, analogue aux carbothialdines, nous avait fait rejeter la formule de Mulder

$$S = C\begin{cases} AzH^2 \\ SAz(R'')^2 \end{cases},$$

où R″ est un radical aldéhydique bivalent.

La suivante, qui s'en rapproche assez, permet l'expression des carbothialdines ainsi que celle de dérivés bisubstitués :

$$S = C\begin{cases} Az\ -H \\ \quad\quad >R'' \\ S - Az-H \\ \quad\quad\quad \diagdown\!\diagdown R'' \end{cases}.$$

L'hydrogène peut être remplacé par des radicaux alcooliques. Dans le cas de la diméthylformocarbothialdine, on a

$$S = C\begin{cases} Az\ -CH^3 \\ \quad\quad >CH^2. \\ S - Az-CH^3 \\ \quad\quad\quad \diagdown\!\diagdown CH^2 \end{cases}$$

Cette formule permet en outre d'exprimer une des synthèses des carbothialdines qui ont probablement conduit

Mulder à sa formule, synthèse qui consiste à faire réagir une aldéhyde sur le thiosulfocarbamate d'ammonium :

$$S = C\begin{smallmatrix} \diagup AzH^2 \\ \diagdown S.AzH^4 \end{smallmatrix} + 2R.CHO$$

$$= S = C\begin{smallmatrix} \diagup Az - H \\ \diagdown S - Az - H \end{smallmatrix} \gt CH - R + 2H^2O. \quad (\diagdown CH - R)$$

Quant à la synthèse habituelle : action du sulfure de carbone sur les aldéhydes ammoniaques, il est tout aussi facile de l'exprimer.

La présence de groupes aldéhydiques liés à l'azote permet d'expliquer l'instabilité des carbothialdines vis-à-vis des acides.

L'action de l'iodure de méthyle en présence de l'alcool sur la diméthylformocarbothialdine s'explique en admettant que l'influence de ces deux corps provoque, d'abord, l'élimination des groupes méthyléniques pour donner :

$$S = C\begin{smallmatrix} \diagup Az - CH^3 \\ \diagdown S - Az - CH^3 \end{smallmatrix} \gt CH^2 + 4C^2H^5OH \quad (\diagdown CH^2)$$

$$= S = C\begin{smallmatrix} \diagup AzH.CH^3 \\ \diagdown S.AzH^3.CH^3 \end{smallmatrix} + 2CH^2(OC^2H^5)^2,$$

puis,

$$S = C\begin{smallmatrix} \diagup AzHCH^3 \\ \diagdown S.AzH^3CH^3 \end{smallmatrix} + 2ICH^3$$

$$= \begin{smallmatrix} CH^3 \\ I \end{smallmatrix}\gt S = C\begin{smallmatrix} \diagup AzHCH^3 \\ \diagdown SCH^3 \end{smallmatrix} + IAzH^3CH^3,$$

et, par déplacement de la double liaison et des capacités

de saturations entre S et Az,

$$\begin{matrix} CH^3 \\ I \end{matrix}\!\!>S = C\!\!<\!\!\begin{matrix} AzHCH^3 \\ SCH^3 \end{matrix} = CH^3S - C\!\!<\!\!\begin{matrix} AzCH^3.HI \\ SCH^3 \end{matrix}.$$

Le corps $CH^3Az = C(SCH^3)^2.HI$ est précisément l'iodhydrate que l'on a trouvé. Ses réactions le font envisager comme un iodhydrate et non comme un iodure quaternaire (précipitation de la base par les alcalis, même dilués).

IV. — Action de l'acide picrique.

MM. Dudden et Scharff ont obtenu un picrate de formule

$$(CH^2 = AzCH^3)^3, \quad C^6H^3Az^3O^7.$$

Ces auteurs opéraient en solution chloroformique. Si l'on prend deux solutions aqueuses de part et d'autre, et qu'on les mêle en quantité suffisante pour la saturation, on observe la formation de quelques flocons blancs [peut-être $(CH^2O)^3$]; la solution sent fortement l'aldéhyde formique; filtrée et abandonnée à l'évaporation spontanée, elle laisse déposer de gros prismes jaune-orangé, orthorhombiques, non déliquescents, dont l'analyse conduit à la formule $CH^5Az.C^6H^3Az^3O^7$.

Substance	0,2876
CO^2	0,3546
H^2O	0,0909
Soit C pour 100	31,87
H pour 100	3,52

Le calcul exige C pour 100, 32,30 et H pour 100, 3,08.

L'acide picrique a donc éliminé l'aldéhyde formique dans la base hydratée $(CH^2 = AzCH^3, H^2O)^3$ pour donner du picrate de monométhylamine. Le picrate de monométhylamine est bien plus foncé que le picrate de diméthyl-

amine qui, lui-même, l'est plus que celui de triméthylamine. Il fond à 207° (n. corr.), c'est-à-dire à une température fort différente de celle du corps de MM. Dudden et Scharff qui fond à 127°-128° et contient, d'ailleurs, une proportion beaucoup plus forte de carbone et d'hydrogène C = 40,22 et H = 5,02 pour 100.

Il est assez peu soluble : 100 parties d'eau en dissolvent 1,33.

L'acide picrique fournit ainsi un moyen d'extraire la méthylamine de sa combinaison méthylénique.

V. — Action de l'acide chlorhydrique et régénération de la monométhylamine.

On opère comme pour la diméthylamine. En reprenant le chlorhydrate évaporé au bain-marie par l'alcool absolu bouillant, on obtient de belles lames nacrées qui constituent un chlorhydrate de méthylamine dont la pureté dépend du soin que l'on a apporté dans la rectification de la base bouillant à 166°. Avec le produit (II) provenant de la triméthylamine commerciale, on obtient un peu trop de carbone; avec le produit (I) provenant de la réaction du nitrate de méthyle, on en obtient un peu moins. La différence avec le chiffre théorique est assez faible pour que les analyses par les chloroplatinates aient paru excellentes.

Analyses des chlorhydrates.

	I.	II.	III.	Calculé pour $CH^5Az.HCl$.
Substance.....	0,3140	0,2738	0,4158	»
CO^2..........	0,1952	0,1901	»	»
H^2O..........	0,2502	0,2376	»	»
AgCl.........	»	»	0,8735	»
C pour 100....	16,95	18,50	»	17,77
H pour 100....	8,85	9,48	»	8,88
Cl pour 100...	»	»	51,93	52,59

VI. — Séparation a l'état d'iodobismuthate de méthylamine $(CH^3Az,HI)^3(BiI^3)^2$.

On peut ajouter à du réactif de Draggendorf (iodure de potassium et de bismuth) chaud et acide, une solution de triméthyltriméthylènetriamine dans un excès d'acide sulfurique ou chlorhydrique. Il se fait une précipitation de jolies écailles hexagonales rouge-rubis qui ne sont autres que le bismuthate de méthylamine déjà décrit par Kraut (¹).

L'emploi de ce réactif a cet avantage que, si le produit distillé à 166° contient un peu d'hexaméthylène-amine volatile et entraînable à cette température, l'ammoniaque formée par sa décomposition ne donne pas de combinaison insoluble, et se trouve éliminée.

Pour recueillir commodément le précipité, on le prive du liquide imprégnant au moyen de la trompe, on le lave avec du réactif dilué, puis avec de l'alcool fort.

On en régénère la base par les alcalis fixes.

VII. — Action du réactif de Nessler sur la monométhylamine.

Le réactif de Nessler est spécifique de l'ammoniaque; nous avons vu que les amines di et triméthylée ne donnaient pas avec lui de précipité persistant. Avec la monométhylamine, au contraire, on obtient un précipité jaunâtre, qui ne disparaît ni par l'addition d'une nouvelle dose de réactif, ni par addition d'eau. Ce précipité est léger, floconneux, comme celui qu'on obtient avec l'ammoniaque : il est insoluble dans la potasse, l'eau, les acides dilués; l'acide sulfurique concentré le dissout à l'ébullition, mais en le détruisant; les chlorures en pré-

(¹) Liebig's, *Ann. der Chemie*, t. CCX, p. 310.

sence d'un acide le dissolvent, et la solution peut être précipitée par l'hydrogène sulfuré pour doser le mercure, ou traitée par le perchlorure de fer pour en chasser l'iode et le doser par le procédé Deflos Après élimination soit de l'iode, soit du mercure, on peut doser la méthylamine alcalimétriquement en la chassant par la potasse, dans l'appareil de Schlœsing. La lumière le noircit facilement.

On a trouvé, en centièmes, la composition suivante :

Mercure............	59,10	
Azote..............	2,44	2,63
Iode................	32,98	32,95

Une formule telle que

$$Az^2 \left\{ \begin{array}{l} (CH^3)^2 \\ (HgI)^3 + H^2O \\ \frac{1}{2}Hg \end{array} \right.$$

exige

Mercure........................	60,50
Azote..........................	2,42
Iode...........................	32,92

Cette formule n'a d'ailleurs rien d'improbable; elle rappelle assez celle du précipité de l'ammoniaque avec le même réactif : $Az \left\{ \begin{array}{l} HgI \\ Hg \end{array} \right. + 4H^2O$.

Les groupes méthyles remplacent une partie du mercure dans cette dernière formule.

CONCLUSIONS.

Un coup d'œil sur ce qui vient d'être dit permet de tirer les conclusions suivantes :

1° J'ai indiqué le principe d'une nouvelle méthode de séparation des méthylamines, n'ayant aucun rapport avec les méthodes antérieurement connues;

2° J'ai appliqué cette méthode avec succès ;

3° J'ai signalé l'existence d'une combinaison complexe diméthylaminique de l'aldéhyde formique ;

4° J'ai pris quelques nouveaux points de fusion de sels pouvant servir à identifier les méthylamines, savoir :

Chlorhydrates : diméthylamine 171° ; triméthylamine 270°-275° ;

Picrates : monométhylamine 207° ; diméthylamine 156° ; triméthylamine 216° (ces picrates n'avaient pas encore été mentionnés) ;

Iodhydrate : triméthylamine 260°.

Iodures : $C^3H^9AzI^2$, 66° ; $C^3H^9AzIH.I^4$, 65° ;

J'ai également indiqué les solubilités des picrates et la réaction de la monométhylamine avec le réactif de Nessler (spécifique), réaction non encore signalée ;

5° J'ai préparé la méthylformothialdine par un procédé qui permet de justifier sa constitution par rapport à celle de la triméthyltriméthylènetriamine ou *vice versa ;*

6° J'ai préparé une combinaison isomère de la carbothialdine ordinaire, étudié ses réactions et conclu à l'existence de carbothialdines substituées non prévues par les anciennes formules, ce qui m'a conduit à une formule nouvelle pour la constitution de ce groupe de corps ;

7° Par l'action de l'iodure de méthyle sur ce corps, j'ai été conduit à l'étude d'une nouvelle base $C^4H^9AzS^2$ qui constitue le type trisubstitué le plus simple des éthers thiosulfocarbamiques ou des imidothiosulfocarbonates

$$S = C\begin{cases} SR \\ AzR'R'' \end{cases} \quad \text{ou} \quad R'Az = C\begin{cases} SR \\ SR'' \end{cases}.$$

Je me permettrai enfin d'insister un peu sur ce point que l'aldéhyde formique, qui peut servir à la séparation des méthylamines, est un réactif peu coûteux et dont il faut peu, d'ailleurs, pour séparer une grande quantité

d'amines, le poids moléculaire CH^2O étant, par exemple, près de cinq fois moins élevé que celui de l'oxalate d'éthyle communément employé.

On peut, du jour au lendemain, séparer toute la triméthylamine dans un grand état de pureté. Les deux autres amines nécessitent un peu plus de temps, mais encore fort peu. Enfin, pour la diméthylamine en particulier, il n'est pas nécessaire de recueillir ce qui passe seulement à 67°,5. Toute la portion qui s'étend de cette température jusqu'à 85° ne contient évidemment que la diméthylamine en combinaison méthylénique accompagnée de plus ou moins d'alcool ou d'eau.

Vu: Le Directeur de l'École,
G. PLANCHON.

Vu, bon à imprimer :
Le Président de la Thèse,
PRUNIER.

Vu et permis d'imprimer :
Le Vice-Recteur de l'Académie de Paris,
GRÉARD.



23446 Paris. — Imprimerie Gauthier-Villars et fils, quai des Grands-Augustins, 55.

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS ET FILS,
23446 Quai des Grands-Augustins, 55.